

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **06100596 A**

(43) Date of publication of application: **12.04.94**

(51) Int. Cl

**C07K 15/06**

**C07K 3/02**

**C07K 3/04**

**D06M 15/15**

(21) Application number: **04255186**

(22) Date of filing: **25.09.92**

(71) Applicant: **OTSUKA CHEM CO LTD**

(72) Inventor:  
**DOI YOSHISHIROU**  
**SUMITOMO KOSO**  
**YAMAGOSHI KAZUO**  
**TSUKIYAMA TADASHI**

(54) **PRODUCTION OF FUNCTIONAL  
PROTEINACEOUS MATERIAL**

(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain a method for producing a functional proteinic material soluble in organic solvents.

CONSTITUTION: The objective method for producing-a

functional proteinic material is characterized by mixing at least two proteins, water and a crosslinking agent, crosslinking the proteins and reacting the resultant crosslinked proteins with at least one selected from an alkylating agent, a Schiff base-forming agent and an acid.

COPYRIGHT: (C)1994,JPO&Japio

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-100596

(43)公開日 平成6年(1994)4月12日

| (51)Int.Cl. <sup>5</sup> | 識別記号 | 庁内整理番号  | F I | 技術表示箇所 |
|--------------------------|------|---------|-----|--------|
| C 0 7 K 15/06            |      | 8517-4H |     |        |
| 3/02                     |      | 8517-4H |     |        |
| 3/04                     |      | 8517-4H |     |        |
| D 0 6 M 15/15            |      |         |     |        |

D 0 6 M 15/ 15

審査請求 未請求 請求項の数3(全 7 頁)

(21)出願番号 特願平4-255186

(22)出願日 平成4年(1992)9月25日

(71)出願人 000206901

大塚化学株式会社

大阪府大阪市中央区大手通3丁目2番27号

(72)発明者 土井 悦四郎

京都府宇治市折居台2丁目1-116

(72)発明者 住友 公荘

徳島県徳島市川内町加賀須野463番地 大塚化学株式会社徳島工場内

(72)発明者 山腰 和夫

徳島県徳島市川内町加賀須野463番地 大塚化学株式会社徳島工場内

(74)代理人 弁理士 三枝 英二 (外4名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 機能性蛋白質素材の製造法

(57)【要約】

【目的】 本発明の目的は、有機溶媒に可溶性機能性蛋白質素材の製造法を提供することにある。

【構成】 本発明の機能性蛋白質素材の製造法は、少なくとも2種の蛋白質、水及び架橋剤を混合、架橋させ、次いで得られる蛋白質の架橋物にアルキル化剤、シッフ化剤及び酸から選ばれた少なくとも1種を反応させることを特徴とするものである。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも2種の蛋白質、水及び架橋剤を混合、架橋させ、次いで得られる蛋白質の架橋物にアルキル化剤、シッフ化剤及び酸から選ばれた少なくとも1種を反応させることを特徴とする機能性蛋白質素材の製造法。

【請求項2】 蛋白質が遊離アミノ基を有する蛋白質又はペプチドである請求項1記載の機能性蛋白質素材の製造法。

【請求項3】 遊離アミノ基を有する蛋白質又はペプチドが鶏、うずら、あひる又はガチョウの卵の卵白蛋白質、ホエー蛋白質、血清アルブミン及びカゼインから選ばれた少なくとも1種である請求項2記載の機能性蛋白質素材の製造法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、機能性蛋白質素材の製造法に関する。更に詳しくは、本発明は、有機溶媒に可溶性機能性蛋白質素材の製造法に関する。

## 【0002】

【従来技術とその課題】従来から合成繊維の肌触り、湿気の吸入性や放出性、保温性等を改良するため、合成繊維に蛋白質を添加する試みがなされている。

【0003】例えば、特開平1-293143号公報によれば、ゼラチンと絹の微粉末を合成樹脂に分散させたものが提案されているが、微粉末の粒径バラツキがあって微粉末が樹脂中で均一に分散しないため、該合成樹脂から製造される合成繊維は肌触り、湿気の吸入性と放出性のバランス、保温性等の点で満足できるものではない。しかもゼラチンと絹の微粉末化は、粉碎の操作の煩雑さ、粉碎品の飛散する等して、取扱いが大変難しいという問題を有している。

【0004】而して、樹脂中での蛋白質の分散性を改良するには、樹脂を溶解する有機溶媒に溶解し得る蛋白質があれば、好ましい結果が得られることは明白である。

【0005】有機溶媒に溶解し得る蛋白質としては、例えば、単純蛋白質のプロラミンが知られているが、これは60～90%のエタノール（即ち水性有機溶媒）に可溶であるにすぎず、90%以上のより純度の高いエタノール及び他の有機溶媒には不溶であるため、実用に供し得ない。

【0006】また特開昭52-25800号公報には、蛋白質とイソシアネート化合物の付加反応物を有機溶媒又は水性有機溶媒の存在下に加水分解してなる改質蛋白質がジメチルスルホキシド（DMSO）、ジメチルアセトアミド（DMA）等の有機溶媒に可溶である旨記されている。しかしながら、斯かる蛋白質は赤外部吸収で1740 cm<sup>-1</sup>付近、1222 cm<sup>-1</sup>付近のアミド結合やウレタン結合を有する側鎖が切断され尿素結合を有する側鎖のみが残存した、所謂低分子化された蛋白変性物で

あるため、蛋白質としての機能が低下する虞れがある。しかも、斯かる改質蛋白質の有機溶媒への溶解性も充分とは言えない。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明者は、上記従来技術の現状に鑑み、鋭意研究を重ねた結果、1種の原料蛋白質をジイソシアネート等の特定の架橋剤で架橋高分子化することにより、有機溶媒に可溶性蛋白質素材が得られることを見出し、先に特許出願した（特願平4-53466号）。

【0008】上記出願に係る発明により提供される蛋白質素材は実用上充分な有機溶媒に対する溶解度を有しているが、更に溶解度を高めることができれば或いは該素材に有機溶媒溶解性以外の機能を付与できれば、実用範囲が大きく広まることが予測される。

## 【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者は、有機溶媒可溶性蛋白質素材につき引続き研究を行なった結果、原料蛋白質として2種以上の異なる蛋白質を併用し、これらを上記の方法で架橋高分子化することにより、得られる有機溶媒可溶性の蛋白質素材の機能（例えば有機溶媒に対する溶解性や後記する吸着性）を向上させたり、該素材の収量を増加させ得ることを見出し、ここに本発明を完成するに至った。

【0010】即ち、本発明は、少なくとも2種の蛋白質、水及び架橋剤を混合、架橋させ、次いで得られる蛋白質の架橋物にアルキル化剤、シッフ化剤及び酸から選ばれた少なくとも1種を反応させることを特徴とする機能性蛋白質素材の製造法に係る。

【0011】本発明の機能性蛋白質素材（以下「本素材」という）の製造に当っては、まず2種以上の蛋白質と水と架橋剤とを混合（好ましくは激しく混合）する。これにより蛋白質と架橋剤を付加重合させて蛋白質の架橋物を得る。この時、予め蛋白質と水とを混合して蛋白質水溶液を製造し、これに架橋剤を加えてもよい。また架橋剤を有機溶媒に溶解させ、この溶液と蛋白質と水とを混合してもよい。その際、混合後の液は水相と油相とに分離し、蛋白質の架橋物の大部分は水相中に含まれる。

【0012】本発明で使用する蛋白質としては特に制限されないが、その中でも遊離アミノ基を有する蛋白質及びペプチド類が好ましく、例えば、鶏、うずら、あひる、ガチョウ等の卵の卵白蛋白質、ホエー蛋白質、血清蛋白質（血清アルブミン等）、カゼイン、ゼラチン等を挙げることができ、これらから少なくとも2種を選択すればよい。蛋白質の使用量（2種以上の蛋白質の使用合計量）は特に制限されず広い範囲から適宜選択できるが、蛋白質濃度が通常1～5重量%程度となるように蛋白質を使用するのが好ましい。また2種以上の蛋白質を併用する場合のこれら蛋白質の併用割合は、特に制限さ

れず、得ようとする素材の機能、使用目的等に応じて適宜選択すればよいが、例えば卵白とゼラチンとを併用し、後記する物質吸着性に優れた素材を得ようとする場合には、ゼラチンを通常全量（全蛋白質使用量）の1～30重量%程度、好ましくは5～15重量%程度使用すればよい。

【0013】蛋白質に反応させる架橋剤は、蛋白質間の遊離のアミノ基及びアルコール性水酸基と反応して、尿素結合、ウレタン結合、酸アミド結合等の化学的結合により蛋白質間を架橋することができ、且つ蛋白質の疎水度をコントロールできるものであれば特に制限されないが、例えば、ジイソシアネート化合物、ジアルデヒド化合物、ジケトン化合物等を挙げることができる。その中でもジイソシアネート化合物が反応性に富んでいるため、好ましく使用できる。ジイソシアネート化合物としては従来公知のものを広く使用でき、例えば、トルエンジイソシアネート（TDI）、ジイソシアネートジフェニルメタン（MDI）、ヘキサメチレンジイソシアネート（HDI）、イソホロンジイソシアネート（IPDI）、ナフタリンジイソシアネート（NDI）等の1分子中に2個以上のイソシアネート基を有する化合物を挙げることができる。架橋剤の使用量は特に制限されないが、通常は反応させる蛋白質の一次構造からアミノ基及びアルコール性水酸基の総モル数を算出し、それに応じて架橋剤の使用量（モル数）を決定すればよい。

【0014】架橋剤を有機溶媒に溶解させる場合に使用する有機溶媒としては、蛋白質と架橋剤の界面付加重合を可能にする公知の有機溶媒を広く使用でき、例えばクロロホルム、ヘキサン、トルエン等を挙げることができる。

【0015】蛋白質と架橋剤との反応は、通常蛋白質と水と架橋剤とを混合することにより行なわれる。この反応の条件は、蛋白質間に架橋が起こる条件であれば特に制限されないが、通常室温下に1時間以上程度行なえばよい。

【0016】上記反応により生成する蛋白質の架橋物は、通常、分離精製手段に従って反応混合物中から単離して次の反応に供してもよく、或いは蛋白質の架橋物を含む反応混合物をそのまま次の反応に供してもよい。

【0017】次いで蛋白質の架橋物とアルキル化剤、シッフ化剤及び酸から選ばれた少なくとも1種を反応させることにより、本素材が生成する。

【0018】まずアルキル化剤を加える場合につき説明する。アルキル化剤の添加により、蛋白質の架橋物中の残存アミノ基、フェノール性水酸基及びカルボキシル基がアルキル化（修飾）され、目的とする本素材をゲル状物として得られるものと推定される。アルキル化剤としては公知のものを広く使用でき、例えば、ジメチル硫酸等のジアルキル硫酸、硫酸アルキル、ハロゲン化アルキル、スルホン酸アルキル等を挙げることができる。尚、

ジアルキル硫酸、硫酸アルキル等を使用すると、アルキル化剤としての効果と共にpH調整剤としての効果もある。アルキル化剤の添加量は上記架橋反応の程度等に応じて適宜選択すればよいが、通常はアミノ基が全て架橋していると仮定し、反応させる蛋白質の一次構造からフェノール性水酸基及びカルボキシル基の総モル数を算出し、それに応じて架橋剤の使用量（モル数）を決定すればよい。得られるゲル状物は、そのまま本素材として使用可能であるが、遠心分離、濾過等の通常の分離手段で水分を除去し、必要に応じて水洗した後、真空式ベルト乾燥機やフリーズドライ機等で乾燥し、粉末品として使用してもよい。

【0019】次に、シッフ化剤を加える場合につき説明する。シッフ化剤は蛋白質架橋物中の残存アミノ基とシッフ化反応してアミノ基を修飾する。シッフ化剤の添加により、アルキル化剤の場合と同様に本素材をゲル状物として得ることができる。シッフ化剤としては、従来から公知のもの、例えばアルデヒド類等を挙げることができる。得られるゲル状物は、上記と同様に分離、乾燥できる。

【0020】更に酸を加える場合につき説明する。水相に酸を加え、該相のpHを原料蛋白質の等電点以下に調整する。これにより、有機溶媒に可溶で且つ水に不溶の本素材が沈殿する。得られる沈殿物は上記と同様の分離手段及び乾燥手段により、粉末化することができる。酸としては公知のものをいずれも使用でき、例えば、塩酸、クエン酸、琥珀酸、酢酸、乳酸、酒石酸、フマル酸、リンゴ酸、アジピン酸、グルコノデルタラクトン、グルコン酸、アスコルビン酸、レブリン酸、フタル酸等を挙げることができる。尚、架橋が不充分であったり疎水性が不足すると、酸を加えてpHを下げて沈殿物は析出するが、本素材が生成しない虞れがある。従って、酸を単独で使用する場合は、前工程の架橋剤の使用量を通常の2倍程度以上、好ましくは2～3倍程度とするのがよい。

【0021】上記アルキル化剤、シッフ化剤及び酸はそれぞれ単独で使用できるが、これらを2者又は3者併用しても差し支えない。

【0022】本発明においては、架橋反応等の反応を有利に進行させたり、反応速度を早めたり、本素材の性能や収率を向上させたりすることを目的として、例えば、蛋白質と架橋剤とを反応させるのに先立ち蛋白質に前処理を施してもよい。

【0023】上記蛋白質の前処理方法としては特に制限されないが、例えば、希釈、電気透析、加熱、pH調整、遠心分離、濾過等であり、これらの中の1種を行なってもよく、或いは2種以上を適宜組合わせて行なってもよい。より具体的には特願平2-418876号、特願平4-53466号等に記載されている。

【0024】希釈は主として水を用いて行ない、例えば

卵白蛋白質で説明すると、その希釈倍率は通常2倍以上、好ましくは2～5倍程度、より好ましくは2～3倍程度とするのがよい。希釈に用いられる水としては、例えば脱イオン水、蒸留水、純水、水道水等が挙げられる。

【0025】電気透析は、蛋白質又はその希釈物のイオン濃度を下げるために行なわれる。電気透析は常法に従って行ない得る。尚、電気透析を行なうのに先立ち、蛋白質又はその希釈物のpHを調整しておくのが好ましい。この場合には、蛋白質又はその希釈物のpHを酸性から中性域（通常pH5～8程度、好ましくは6～7程度）にするのがよい。斯かるpHの調整には、酸が用いられる。添加されるべき酸としては、特に限定されないが、食品添加物中の酸味料となるものが好適である。斯かる酸としては、具体的にはクエン酸、琥珀酸、酢酸、乳酸、酒石酸、フマル酸、リンゴ酸、アジピン酸、グルコノデルタラクトン、グルコン酸、アスコルビン酸、塩酸等を例示できる。

【0026】加熱は特に限定されないが、通常約75℃以上で約30分前後又はそれ以上で行なわれる。尚、加熱する前の卵白又はその希釈物のpHはアルカリ域（通常pH8以上、好ましくは9以上）にあるのが好ましい。従って、pHが前記範囲よりも低い時、特に電気透析を行なってpHが酸性乃至中性域にある場合には、適当なアルカリ剤を用いて前記pH域に調整してもよい。アルカリ剤としては、従来公知のものを広く使用でき、例えば水酸化ナトリウム、炭酸カルシウム、炭酸アンモニウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素アンモニウム、炭酸カリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸マグネシウム、ポリリン酸等を挙げることができる。

【0027】上記の希釈、電気透析、加熱等の各処理により凝集物や沈殿物が析出する場合には、これらを通常分離手段で除去するのが好ましい。例えばフィルター濾過したり、遠心分離すればよい。

【0028】また蛋白質と架橋剤とを反応させる際には、蛋白質又はその希釈物のpHはアルカリ域（通常pH8以上、好ましくは10～12程度）にあるのが好ましい。従って、pHが前記範囲よりも低い場合には、適当なアルカリ剤を加えて前記pH域に調整してもよい。

【0029】更に蛋白質の架橋物とアルキル化剤やシッフ化剤とを反応させるに先立ち、pH調整を行なってもよい。

【0030】以下に本素材を得るための好ましい実施態様の一例を挙げる。

【0031】(a) 卵白又はその水希釈物（卵白濃度1～5重量%程度）のpHを酸性乃至中性域に調整し、電気透析によりイオン強度を下げ、得られる液のpHを9.0以上に調整し、加熱する。

【0032】(b) 加熱された卵白水溶液に他の蛋白質を添加、混合し、蛋白質混合水溶液を調製する。

【0033】(c) 加熱された蛋白質混合水溶液のpHをアルカリ性域（例えばpH10～12）に調整する。

【0034】(d) pH調整後の蛋白質混合水溶液と架橋剤の有機溶媒溶液を混合して激しく攪拌して静置し、水相と油相に分離させる。

【0035】(e) 水相（通常pH6.5～9程度）を分取し、更にアルカリ性域（例えばpH12程度）にpH調整する。

【0036】(f) 更に攪拌下アルキル化剤を加え、析出するゲル状物を遠心分離により分離し、水で洗浄し、凍結乾燥する。

【0037】斯くして得られる本素材は、アミノ酸分析の結果から、蛋白質であることが確認される。本素材の最大の特徴は、本素材が蛋白質であるにもかかわらずジメチルホルムアミド（DMF）、ジメチルスルホキシド（DMSO）、ジメチルアセトアミド（DMA）、フェノール、蟻酸等の有機溶媒に溶解し水に溶解しない点である。ところが本素材を水に分散させてpHをアルカリ側（およそ6以上）に調整すると、有機溶媒に不溶で水溶性の素材に変化する。而して再度その水溶液のpHを本素材の等電点以下に調整すると、有機溶媒可溶且つ水不溶の素材に変化する。この変化は、前記の如きpH調整により何度でも可逆的に起こる。また本素材は極めて優れた物質吸着能を有している。

【0038】

【発明の効果】

(1) 本発明によれば、2種以上の原料蛋白質を併用することにより、得られる有機溶媒溶解性の本素材の機能を向上させたり、或いは本素材の収率を高めたりすることができる。例えばゼラチンと卵白とを併用すると、得られる本素材にゼラチンの保護コロイド性が付与されると共に、卵白単独使用の場合に比し、収率が大幅に向上する。

【0039】(2) 本発明によれば、特願平4-53466号に記載のものよりも更に有機溶媒に対する溶解性に優れた蛋白質素材を提供できる。該素材と合成樹脂とを有機溶媒に溶解混合して溶媒を除くと、該素材は樹脂中に極めて均一に分散するので、樹脂に蛋白質の微粉末を混合する場合に比べてはるかに優れた蛋白質の機能を発揮し得る。

【0040】(3) 本素材は、優れた吸着能を有していると共に、pHの変化により可逆的に物性が変化するという特徴をも有している。この性質を利用して、本素材を物質の吸脱着剤として用いることができる。この吸脱着性の利用としては、例えば、廃水からの着色や汚染の原因となる物質の分離・有用物質の回収、二酸化チタンや酸化ジルコニウムを吸着させ紫外線吸収剤として繊維や化粧品等に適用すること等が考えられる。

【0041】(4) 本素材は有機溶媒に可溶であるた

め、プラスチックのフィルム、シート、チューブ等に非常に均一に分散させることができ、新たな機能をプラスチックに付与することができる。

【0042】例えば、本素材を衣類用合成繊維に応用すると、プラスチックのみの繊維に比べて、天然素材のようなべと付かない肌触りが得られ、湿気の吸入性と放出性のバランス、保温性等が良好で、結露し難いという優れた性能が発現される。

【0043】また、化粧用等のパフは従来ラテックス等の多孔性ゴムを凝固加硫するか又はウレタンフォームを成形して製造されているが、その表面のしっとり感、肌ざわり等の点で満足の行くものが得られていない。そこでウレタンフォームを製造する際に、本素材の有機溶媒溶液を添加することにより、絹に似たしっとり感、滑らかな肌ざわりを有するスポンジ（パフ）を得ることができる。尚、ウレタンフォームの製造は従来の方法に従えばよく、また本素材の添加量等は、得られるスポンジの使用目的等に応じて適宜選択すればよい。

【0044】(5) 本素材は、その分子中に例えばカルボキシル基等の官能基に起因する性能を有していることから、種々の用途に使用できる。例えば、本素材は界面活性効果を有し、界面活性剤、繊維助剤、帯電防止剤、染料固着剤、染料助剤等として利用できる。また本素材（のカルボキシル基）とアスコルビン酸、パントテン酸等のエステルは、化粧品原料として利用できる。本素材は金属イオンを捕捉するキレート剤の原料としても使用できる。

【0045】その他、本素材は、例えばインクジェット、記録紙、人工皮膚、人工臓器、人工皮革、分析・理化学検査用の固定化剤、農薬・肥料等のコーティング剤、L-B膜形成のバイオセンサー、人工の機能性膜（例えば人工の細胞膜等）、マイクロカプセル素材、ドラッグデリバリーシステム等の用途に応用できる。

【0046】

【実施例】以下に実施例を挙げ、本発明を一層明瞭なものとする。

【0047】実施例1

冷凍鶏卵白800gを35℃の温水中に放置して解凍し、32メッシュのフィルターを通した後、水道水で2.5倍に希釈し、穏やかな攪拌下に2Mクエン酸を加え、pH6.8に調整した。この調整卵白を42メッシュのフィルターを通し、更に遠心分離（7000rpm×10分間）し、pH調整により析出物を除去した。得られた上澄液を電気透析（電気透析：CS-O型・商品名・旭硝子（株）製、流量：250リットル/h、r、定電圧：14V）、電導度を950μS/cmとした。この透析液を1N及び6Nの水酸化ナトリウムを加え、pH10に調整した。これを沸騰水中で30分間加熱し、室温まで冷却し、100メッシュのフィルターを通した卵白液を得た。この卵白液の吸光度は0.37

0（280nm）であり、卵白濃度は約4%であった。

【0048】得られた卵白液800mlにゼラチン〔新田ゼラチン（株）製、分子量15000〕3gを溶解させ、イオン水を加えて1リットルとし、1N及び6Nの水酸化ナトリウムを加え、pH12に調整した。この混合液を45℃に加温した。一方18.4gのトルエンジイソシアネートをクロロホルム300gに混ぜた後、これを加温中の混合液に入れて2時間攪拌を続けた後、室温で放置し、水相とクロロホルム相に分離した。水相部を遠心分離（8000rpm×10分）により分取した。

【0049】この上澄液をクエン酸でpH4に調整すると本素材が沈殿するので、再度遠心分離（10000rpm×15分）した。分取した本素材はDMFに易溶であり、この液を水に入れると蛋白質の析出が認められた。この沈殿物を凍結乾燥して得られた粉末もDMFに可溶であり、この液も水に入れると蛋白質の析出が認められた。

【0050】実施例2

実施例1と同様にして、卵白量の5～20重量%のゼラチンを加え、本素材を製造した。

【0051】得られた本素材4gにイオン水を加えて全量1リットルとし、攪拌下に1N及び6Nの水酸化ナトリウムを加えてpH7に調整して本素材を水に溶解させた。この溶解液にパブリカ色素〔天然パブリカ色素の乳化調合液、商品名：パブリカベース150、三栄化学工業（株）製〕1mlを添加、混合し、2Mクエン酸を添加してpH4に調整し室温で静置すると、パブリカ色素を吸着した本素材が析出した。2時間室温で放置後、上澄液の吸光度（470nm）を測定し、パブリカ色素の残量を調べた。結果を表1に示す。

【0052】比較のため、ゼラチンを加えない以外は実施例1と同様にして機能性蛋白質素材（即ち特願平4-53466号に記載の素材）を得、上記と同様に処理してハムプリカ色素の残量を調べた。結果を表1に併せて示す。

【0053】

【表1】

| 対鶏卵白のゼラチン量 (%) | 吸光度  |
|----------------|------|
| 0              | 0.52 |
| 5              | 0.31 |
| 10             | 0.26 |
| 20             | 0.14 |

【0054】表1からゼラチンの添加量が多い程、パブリカ色素の残量が少ない（吸光度が低い）ことが判る。従って、ゼラチンの保護コロイド性が発揮されて、ゼラチンの増加に伴い吸着能が高くなることが推測される。即ち、本方法によれば、ゼラチン本来の機能を保持したまま有機溶媒に可溶という機能を有する蛋白質素材が得

られる。

#### 【0055】実施例3

実施例1で得られた本素材2.5gにイオン水を加えて全量1リットルとし、1N及び6Nの水酸化ナトリウムを加えてpH7に調整して本素材を水に溶解させた。この溶解液に二酸化チタン〔商品名：TAF-100、粒子径0.05 $\mu$ m、富士チタン工業（株）製〕1.5gを添加し、超音波処理及びディスペーサー処理を各10分行なって本素材及び二酸化チタンを分散させた後、pH4に調整して二酸化チタンを吸着した本素材を析出、沈殿させた。これを遠心分離（10000rpm $\times$ 20分）し、二酸化チタンを吸着した本素材を分取した。

【0056】尚、超音波発生機としては商品名「BRANSON 2200」〔ヤマト科学（株）製〕を、またディスペーサーとしては商品名「ウルトラディスペーサー Model LK-22」〔ヤマト科学（株）製〕をそれぞれ用いた。

【0057】二酸化チタンを吸着した本素材をイオン水に分散させ、200～400nmの紫外外部吸収を測定した。結果を図1に示す。図1から、二酸化チタン吸着の本素材が二酸化チタン自体と同様の紫外外部吸着スペクトルを示すことが判る。従って、本素材に二酸化チタンが吸着していることが明らかである。

#### 【0058】実施例4

ナイロン66チップを蟻酸に1日要して溶解し、20%ナイロン-蟻酸溶液（A液）を調製した。また、実施例1で得られた本素材を蟻酸に溶解し、3%機能性蛋白質-蟻酸溶液（B液）を調製した。

【0059】A液10gにB液2mlを添加して均一になるように攪拌し、約3%の本素材を含むナイロン溶液を調製した。このナイロン液を平らなガラス板上に延ばし風乾して溶媒を飛散させると、白色の引張り力の弱い膜が生成した。

【0060】この白色膜を、インパルスシーラー〔商品名：インパルスシーラーF1-200-10w型〕で加熱加圧したところ、透明性で引張り強度のあるナイロンフィルムが得られた。このものは、ナイロン単品にはない透湿性が付与されていた。

#### 【0061】実施例5

冷凍鶏卵白800gを35 $^{\circ}$ Cの温水中に8時間放置して\*40

\* 解凍し、32メッシュのフィルターで濾過した後、水道水で2.5倍に希釈し、穏やかな攪拌下に2Mクエン酸を加え、pH6.8に調整した。この調整卵白を42メッシュのフィルターを通し、更に遠心分離（7000rpm $\times$ 10分間）し、pH調整による析出物を除去した。

【0062】得られた上澄液を電気透析（電気透析：CS-O型・商品名：旭硝子（株）製、流量：250リットル/hr.、定電圧：14V）し、電導度を985 $\mu$ S/cmとした。この透析液に1N及び6Nの水酸化ナトリウムを加え、pH10に調整した。これを沸騰水中で30分間加熱し、室温まで冷却し、200メッシュのフィルターで濾過し、吸光度が0.386（280nm）の卵白液を得、これを希釈してpH12に調整した。この希釈卵白液の吸光度は0.163（280nm）であった。

【0063】上記で得られた希釈卵白液400mlにホエー蛋白質〔商品名：DF-WPC、明治乳業（株）製、部分脱脂ホエー蛋白質〕7gを溶解させ、再度pHを12に調整した。この時の吸光度は0.328（280nm）であった。この混合液を45 $^{\circ}$ Cに加温し、これにトルエンジイソシアネート7gとクロロホルム300gとの混合物を加えて2時間攪拌した後、室温で放置して水相とクロロホルム相とに分離させ、水相を分取した。この水相部にクエン酸を加えてpH4に調整すると本素材が析出、沈殿するので、遠心分離（10000rpm $\times$ 30分）して本素材を分取した。

【0064】本素材はDMFに易溶であり、この液を水に入れると蛋白質の析出が認められた。本素材を凍結乾燥して得られた粉末もDMFに可溶であり、この液を水に入れると蛋白質の析出が認められた。

#### 【0065】実施例6

実施例1で得られた鶏卵白とゼラチンとを原料とする本素材、実施例5で得られた鶏卵白とホエー蛋白質を原料とする本素材及び鶏卵白のみを原料とする素材（実施例2）の溶媒（DMF）に対する溶解性を調べた。結果を表2に示す。

#### 【0066】

#### 【表2】

| 素 材 の 原 料  | 素 材 濃 度 | 溶 解 性        |
|------------|---------|--------------|
| 鶏卵白+ホエー蛋白質 | 40%     | 溶解後2日で白濁ゲル化  |
| 鶏卵白+ゼラチン   | 20%     | 溶解後2日で白濁ゲル化  |
| 鶏 卵 白      | 20%     | 溶解後2時間で白濁ゲル化 |

【0067】表2から、原料として2種の蛋白質を併用することにより、得られる蛋白質素材の有機溶媒に対する溶解度が大きくなることが判る。

#### 【0068】実施例7

実施例5で得られた本素材4gにイオン水を加えて全量

1リットルとし、攪拌下に1N及び6Nの水酸化ナトリウムを加えてpH7に調整して本素材を溶解させた。この溶解液にバブ리카色素1ml〔バブ리카ベース150〕を添加、混合し、2Mクエン酸を添加してpH3.3に調整し室温で静置すると、バブ리카色素を吸着した



本素材が析出した。

【0069】実施例8

冷凍鶏卵白800gを35℃の温水中に8時間放置して解凍し、32メッシュのフィルターで濾過し、水道水で4倍に希釈し、遠心分離(7000rpm×10分間)し、pH12に調整した。この希釈卵白液400mlにホエー蛋白質〔商品名：DF-WPC、部分脱脂ホエー蛋白質、明治乳業(株)製〕7gを溶解させ、再度pHを12に調整した。この時の吸光度は0.355(280nm)であった。

【0070】この蛋白混合液を45℃に加温し、これにトルエンジイソシアネート7gとクロロホルム300gとの混合物を加えて2時間攪拌した後、室温で放置して水相とクロロホルム相とに分離した。分取した水相を遠

心分離(8000rpm×10分)して不純物を除去した後、2M-クエン酸を加えてpHを3.5まで下げると本素材が析出沈殿するので、遠心分離(8000rpm×10分)して本素材を分取した。本素材はDMFに易溶であり、水不溶性であった。

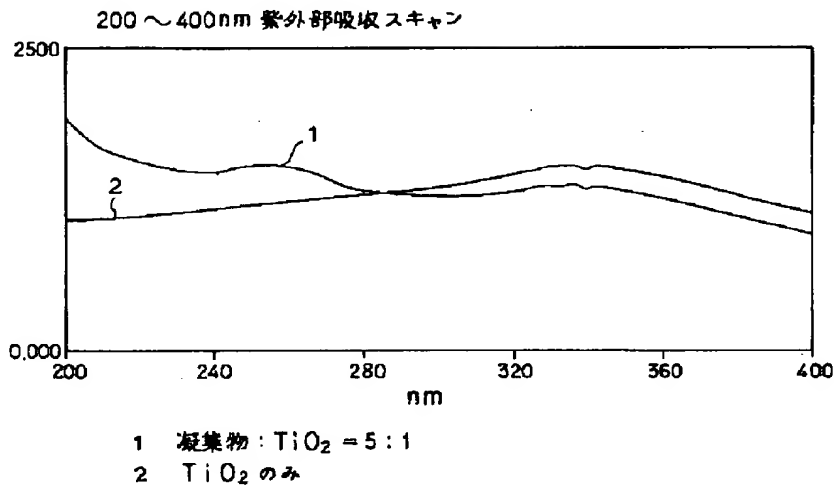
【0071】実施例9

実施例8におけるトルエンジイソシアネート7gとクロロホルム300gの混合物の代りにトルエンジイソシアネート10gを使用する以外は、実施例8と同様にしてDMFに易溶で且つ水不溶性の本素材を得た。

【図面の簡単な説明】

【図1】本素材と二酸化チタンの凝集物の200～400nmの紫外外部吸収スペクトルを示す図面である。

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 築山 忠史

徳島県徳島市川内町加賀須野463番地 大  
塚化学株式会社徳島工場内